

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 2.

N° 769.353

Procédé de fabrication de dérivés de l'indigo.

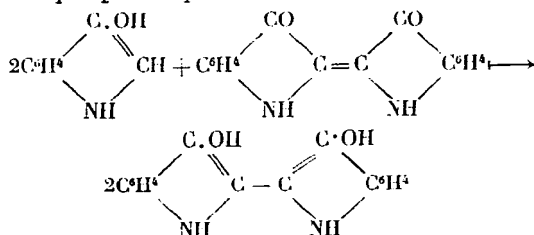
Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Angleterre.

Demandé le 26 février 1934, à 16<sup>h</sup> 29<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 5 juin 1934. — Publié le 24 août 1934.

(Demande de brevet déposée en Angleterre le 10 avril 1933. — Déclaration du déposant.)

On sait que l'indoxyle et l'indigo peuvent réagir en formant un leucoindigo comme indiqué par l'équation suivante :



5 et en outre que l'indoxyle peut être oxydé par l'air ou autres agents oxydants à une température appropriée de façon telle que le produit soit sensiblement le leucoindigo, l'indigo formé par l'oxydation de l'indoxyle réagissant probablement avec l'indoxyle comme décrit ci-dessus. On a proposé dans le brevet anglais n° 6.226 du 14 mars 1904 d'utiliser ces réactions pour la fabrication directe du leucoindigo à partir de l'indoxyle, 10 économisant ainsi une partie des frais d'oxydation de l'indoxyle pour donner l'indigo et de réduction ultérieure de l'indigo, par exemple au moyen d'hydrosulfite de sodium pour donner le leucoindigo.

20 Mais, à moins que l'alcali caustique utilisé dans la production de l'indoxyle puisse être séparé du leucoindigo sous une forme telle qu'il puisse être récupéré pour être réutilisé, la perte de cet alcali peut facilement

l'emporter sur l'économie mentionnée ci-dessus et le procédé peut ne pas être économique. Il n'est pas décrit de procédé de récupération dans le brevet anglais 6226/1904 ci-dessus mentionné.

La séparation de l'indoxyle de l'alcali 30 peut toutefois s'effectuer comme décrit dans le brevet anglais 22.288 (1910) du 27 septembre 1909 et l'indoxyle séparé pourrait alors être traité comme décrit dans le brevet anglais 6226/1904 de façon à former 35 un leucoindigo. Mais ce procédé présente l'inconvénient que l'indoxyle relativement instable est soumis à un traitement préliminaire un peu long pendant lequel il est susceptible de se décomposer en donnant des 40 sous-produits colorés qui souillent le leucoindigo.

Le but de la présente invention est de préparer le leucoindigo par action directe d'indoxyle alcalin fondu sur l'indigo, en 45 médiant aux inconvénients des procédés mentionnés ci-dessus. On a constaté que le leucoindigo est précipité sous forme d'un sel métallique alcalin en partant de ses solutions alcalines caustiques aqueuses si la 50 concentration de l'alcali caustique dépasse une certaine quantité minima, en gros, environ 15 0/0 du poids de la solution dans le cas de soude caustique et que la proportion du leucoindigo ainsi précipité augmente ra- 55

Prix du fascicule : 5 francs.

pidement lorsque la concentration de l'alcali caustique augmente, de sorte que, lorsque la concentration de l'alcali atteint 22 à 23 0/0 environ 75 à 80 0/0 de leucoindigo précipite. De ce fait il est possible, selon l'invention, de faire réagir directement, avec une suspension aqueuse d'indigo, de l'indoxyle alcalin caustique (produit normalement en faisant fondre de la phénylglycine avec de l'alcali caustique et de la sodamide), puis, en réglant la proportion d'eau dans la solution alcaline caustique, de faire précipiter le leucoindigo en grande proportion, sous forme d'un sel métallique alcalin, de le filtrer, puis de traiter le filtrat pour récupérer l'alcali.

Toutefois, en travaillant de cette façon, on a constaté que la précipitation du sel métallique alcalin du leucoindigo est susceptible de donner lieu à la formation de masses goudronneuses amorphes qui renferment des impuretés rendant terne la teinte du produit fini. On a constaté que ceci est dû en partie à la présence de certaines bases aromatiques, telles que l'aniline et la méthylaniline qui sont toujours obtenues comme sous-produits dans la masse fondue d'indoxyle. En conséquence on effectue la réaction de la masse fondue d'indoxyle avec l'indigo avec une dilution aqueuse plus grande que cela ne conviendrait pour précipiter directement le leucoindigo et alors en évaporant l'excès d'eau, on enlève simultanément l'aniline, etc., et on règle la concentration de l'alcali au degré voulu. De cette façon, il est possible de précipiter le sel leucoindigo sous forme relativement pure à l'état de cristaux jaunes en forme d'aiguilles qui peuvent se filtrer facilement.

Si toutefois, l'alcali caustique utilisé dans la masse fondue d'indoxyle est constitué, comme cela est l'habitude, par un mélange de soude caustique et de potasse caustique, le sel leucoindigo précipité qui, dans ce cas consiste en un mélange de sels de sodium et de potassium, peut ne pas bien cristalliser si la proportion de l'hydroxyde de potassium dépasse 50 0/0 en poids de l'hydroxyde total présent dans le mélange. En conséquence, on a trouvé qu'il était avantageux de régler si nécessaire les proportions d'hydroxyde de sodium et de potassium présents

dans le mélange final de la réaction en ajoutant de petites quantités d'une solution aqueuse fortement concentrée d'hydroxyde de sodium ou d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de potassium contenant une proportion plus grande du composé sodique que celle qui existe dans le mélange de la réaction. Cette addition peut être utilisée, en partie, en aidant au réglage du mélange à la concentration désirée pour la précipitation du leucoindigo. Ceci n'est toutefois pas une caractéristique nécessaire de l'invention mais aide à l'obtention d'un leucoindigo sous une forme bien cristallisée.

En quelques mots, la présente invention consiste à traiter l'indigo avec approximativement deux proportions moléculaires d'une solution alcaline d'indoxyle (par exemple une masse fondue alcaline telle que l'on en obtient dans la fusion alcaline de la phénylglycine) en présence d'une quantité d'eau suffisante pour maintenir le leucoindigo en solution, à enlever les bases aromatiques (telles que l'aniline et la méthylaniline) et une quantité appropriée d'eau, avec ou sans réglage de la concentration en NaOH par addition de soude caustique (par exemple sous forme d'une solution aqueuse concentrée), de sorte que par refroidissement une partie sensible du sel alcalin du leucoindigo se sépare. Le sel alcalin peut être séparé par filtration et converti en leucoindigo par traitement avec un acide; l'alcali peut être récupéré par les procédés habituels.

L'exemple suivant dans lequel les parties sont en poids explique l'invention sans la limiter.

*Exemple.* — On fait couler à l'état fondu dans une suspension bien agitée de 855 parties d'indigo dans 10.000 parties d'eau froide un mélange d'indoxyle (850 parties), d'hydroxyde de sodium (1.700 parties) et d'hydroxyde de potassium (1.250 parties), avec les sous-produits habituels, mélange obtenu par fusion de phénylglycine avec de l'alcali caustique et de la sodamide. On refroidit si nécessaire, de façon à régler la température finale du mélange à 90°-95° et le mélange est maintenu à cette température tout en agitant pendant quinze minutes. On produit ainsi une solution de leucoindigo

dans de l'alcali caustique. Sous pression réduite, on fait distiller l'eau de la solution pendant trente à soixante minutes jusqu'à ce que le distillat ne contienne plus de gouttelettes huileuses d'aniline ou de méthylaniline et que le poids total du distillat soit d'environ 1.200 parties. La solution est alors refroidie pendant une heure 1/2 à deux heures jusqu'à 10° et, pendant le refroidissement, on ajoute 1.500 parties d'une solution à 50 0/0 d'hydroxyde de sodium. Après agitation pendant 1/2 heure à 10°, la suspension résultant de cristaux de sels de sodium et de potassium du leucoindigo en solution alcaline est filtrée.

Le leucoindigo retenu sur le filtre est agité dans 9.000 parties d'eau chaude dans lesquelles il se dissout complètement sauf une petite quantité d'indigo. Ce dernier est séparé par filtration et la solution est alors neutralisée en ajoutant graduellement environ 3.400 parties d'une solution à 20 0/0 d'acide sulfurique. L'indigo blanc précipite alors et après filtration et lavage pour enlever les sels dissous, il peut être utilisé à la façon habituelle.

Les opérations ci-dessus mentionnées sont de préférence effectuées autant que possible à l'abri de l'air qui, ainsi que cela est bien connu, oxyde rapidement les solutions alcalines de leucoindigo.

Le filtrat alcalin du sel leucoindigo contient la plus grande partie de l'alcali qui se trouvait au début dans la masse fondue d'indoxyle, ainsi qu'une certaine quantité de leucoindigo. Il est dilué avec un volume égal d'eau chaude et l'on y fait passer de l'air jusqu'à ce que l'oxydation du leucoindigo pour donner l'indigo soit terminée. Après filtrage, l'indigo peut être utilisé de nouveau et l'alcali être récupéré du filtrat par évaporation à la façon habituelle.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication de leucoindigo

ou de son sel alcalin qui consiste en ce que l'on traite l'indigo avec environ deux proportions moléculaires d'une solution alcaline d'indoxyle en présence d'une quantité d'eau suffisante pour retenir le leucoindigo en solution, en ce que l'on enlève les bases aromatiques (telles que l'aniline et la méthylaniline) et une proportion appropriée d'eau de telle façon qu'une partie sensible du sel alcalin du leucoindigo se sépare par refroidissement et en ce que, si on le désire, on convertit le sel alcalin séparé en leucoindoxyle par traitement avec un acide.

Ce procédé peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. On ajoute la soude caustique, de préférence sous forme d'une solution aqueuse concentrée, après enlèvement des bases aromatiques;

b. Lorsque la potasse caustique est absente, la concentration en alcali est réglée par évaporation d'eau et (ou) addition de soude caustique jusqu'à une valeur qui ne descend pas en dessous de 15 0/0, de préférence 22 à 23 0/0, calculée par rapport au poids de la solution;

c. Lorsque la potasse caustique est présente, la soude caustique est ajoutée en quantité suffisante pour réduire la proportion de potasse caustique à une valeur qui ne dépasse par 50 0/0 en poids de l'alcali total;

d. L'indoxyle est appliqué sous forme d'une masse fondue alcaline.

2° A titre de produits industriels nouveaux, leucoindigo et ses sels alcalins obtenus par le procédé ci-dessus.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RINGV.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**